

**PATENT APPLICATION**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Noboru MIURA et al.

Application No.: 10/664,923

Filed: September 22, 2003

Docket No.: 117166

For: PHOSPHOR THIN FILM, MANUFACTURING METHOD OF THE SAME, AND  
ELECTROLUMINESCENT PANEL

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country(ies) is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-274516 filed September 20, 2002 and

Japanese Patent Application No. 2003-326736 filed September 18, 2003

In support of this claim, certified copies of said original foreign applications:

are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

Respectfully submitted,

James A. Oliff  
Registration No. 27,075

Joel S. Armstrong  
Registration No. 36,430

JAO:JSA/mxm

Date: June 22, 2004

**OLIFF & BERRIDGE, PLC**  
**P.O. Box 19928**  
**Alexandria, Virginia 22320**  
**Telephone: (703) 836-6400**

DEPOSIT ACCOUNT USE  
AUTHORIZATION  
Please grant any extension  
necessary for entry;  
Charge any fee due to our  
Deposit Account No. 15-0461

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月20日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-274516  
Application Number:

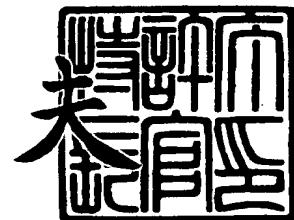
[ST. 10/C] : [JP2002-274516]

出願人 三浦 登  
Applicant(s): TDK株式会社

2003年 8月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康



(●)

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2002P105  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H05B 33/10  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都文京区西片 1-8-18  
【氏名】 三浦 登  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区西生田 2-1-15-207  
【氏名】 川西 光宏  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 13番1号 ティーディーケイ株式会社内  
【氏名】 矢野 義彦  
【特許出願人】  
【識別番号】 500174030  
【氏名又は名称】 三浦 登  
【特許出願人】  
【識別番号】 000003067  
【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100082865  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 石井 陽一  
【電話番号】 3839-0367  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 007146  
【納付金額】 21,000円

(●)

## 【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【ブルーフの要否】	要	

(●)

【書類名】 明細書

【発明の名称】 萤光体薄膜およびその製造方法ならびにELパネル

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記組成式で表される母材を有し、

$A_x B_y O_w S_z$

[但し、AはMg、Ca、Sr、BaおよびZnから選ばれた少なくとも一つの元素、BはSc, YあるいはSc, Yを除く希土類元素から選ばれた少なくとも一つの元素を表し、 $0 < x < 5$ 、 $0 < y < 4$ 、 $0 \leq z < 8$ 、 $0 \leq w < 8$ であり、 $0 = z = w$ となることはない。]

この母材に対し発光中心が含有されている萤光体薄膜。

【請求項2】 前記発光中心が、MnまたはMn化合物である請求項1の萤光体薄膜。

【請求項3】 前記発光中心が、EuまたはEu化合物である請求項1の萤光体薄膜。

【請求項4】 前記発光中心が、CeまたはCe化合物である請求項1の萤光体薄膜。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかの萤光体薄膜を有するELパネル。

【請求項6】 蒸発源として、Mg、Ca、Sr、BaおよびZnから選ばれた少なくとも一つの元素と、Sc, YあるいはSc, Yを除く希土類元素から選ばれた少なくとも一つの元素の硫化物または酸化物と、これに発光中心が添加されている单一蒸発源を用い、蒸着法により薄膜を形成した後、アニール処理を施して薄膜とする工程を有する萤光体薄膜の製造方法。

【請求項7】 請求項1～5のいずれかの萤光体薄膜を得る請求項6の萤光体薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無機EL素子などの発光層に用いられるEL薄膜に関し、特に発光機能を有する硫化物薄膜を用いた萤光体薄膜とこれを用いたELパネルに関する

。

### 【0002】

#### 【従来の技術】

近年、小型または、大型軽量のフラットパネルディスプレイとして、薄膜EL素子が盛んに研究されている。黄橙色発光のマンガン添加硫化亜鉛からなる蛍光体薄膜を用いたモノクロ薄膜ELディスプレイは、図9に示すような薄膜の絶縁層2、4を用いた2重絶縁型構造で既に実用化されている。図9において、基板1上には所定パターンの下部電極5が形成されていて、この下部電極5が形成されている基板1上に第1の絶縁層2が形成されている。また、この第1の絶縁層2上には、発光層3、第2の絶縁層4が順次形成されるとともに、第2の絶縁層4上に前記下部電極5とマトリクス回路を構成するように上部電極6が所定パターンで形成されている。蛍光体薄膜は、輝度向上のため、ガラス基板の歪み点以下でのアニールを行うのが普通である。

### 【0003】

また、最近では基板1にセラミックス基板を用い、絶縁層2に厚膜誘電体層を用いた構造が提案されている。さらに、基板に高誘電率のBaTiO<sub>3</sub>薄板を用い、基板の裏側に電極を形成し、薄板を絶縁層兼基板として用いる素子構造も提案されている。これらの構造では、基板として、アルミナ、BaTiO<sub>3</sub>などのセラミックスを用いているため、蛍光体薄膜の高温アニールが可能で高輝度化が可能である。また、絶縁層に厚膜または薄板誘電体層を用いているため、絶縁層に薄膜を用いたEL素子に較べて、絶縁破壊に強く、信頼性に強いパネルができることが特徴である。また、2重絶縁型構造のように蛍光体薄膜をサンドイッチにする構造が必ずしも必要ではない。絶縁層は、厚膜または薄板誘電体層のみの片側のみでも良い。

### 【0004】

さらに、ディスプレイとしてパソコン用、TV用、その他表示用に対応するためにはカラー化が必要不可欠である。硫化物蛍光体薄膜を用いた薄膜ELディスプレイは、信頼性、耐環境性に優れているが、現在のところ、赤色、緑色、青色の3原色に発光するEL用蛍光体の特性が十分でないため、カラー用には不適当

とされている。青色発光蛍光体は、母体材料としてSrS、発光中心としてCeを用いたSrS:CeやZnS:Tm、赤色発光蛍光体としてはZnS:Sm、CaS:Eu、緑色発光蛍光体としてはZnS:Tb、CaS:Ceなどが候補であり研究が続けられている。

### 【0005】

これらの赤色、緑色、青色の3原色に発光する蛍光体薄膜は、発光輝度、効率、色純度に問題があり、現在、カラーELパネルの実用化には至っていない。特に、赤色は、CaS:Euを用いて、比較的色純度の良い発光が得られており、さらに特開平1-206594号公報、特開平2-148688号公報などによって改良されているが、フルカラーディスプレー用の赤色としては、輝度、効率などの発光特性が不足している。また、特開平2-51891号公報、テレビジョン学会技術報告Vol. 16, No. 76, p 7-11に述べられているように、応答時間が、数秒から数十秒を要するため、駆動信号に対して、リアルタイムで応答することが要求される動画表示のフルカラーディスプレー用の赤色としてはそのままでは、実用にならない。

### 【0006】

このため、一般に赤色に関しては、輝度と効率の高いオレンジ色の蛍光薄膜であるZnS:Mn膜を用い、パネルとして必要な赤をカラーフィルタを通して、EL蛍光体薄膜のELスペクトルから赤色の波長帯域を切り出して、赤色光を得ている。しかし、この蛍光体にフィルタを用いると製造工程が複雑になるばかりか、最も問題なのは、輝度の低下である。フィルタを用いて赤を取り出すことにより、輝度が10~20%と低下してしまい、輝度が不十分で、実用にならない。

### 【0007】

また、近年では、希土類添加アルカリ土類チオガレート蛍光体 [Mg<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:RE] [Mはアルカリ土類元素、REはセリウム(Ce)] の開発(特開平5-65478号参照)や希土類添加アルカリ土類チオアルミネート蛍光体 [MA<sub>12</sub>S<sub>4</sub>:RE] [Mはアルカリ土類元素、REはセリウム(Ce)およびユーロピウム(Eu)] の開発(特許第2840185号)が報告されているが、蛍

光体の輝度向上のために必要な熱処理温度が700度以上であり、ガラスの熱歪点以上の加熱が必要である。また、実用上十分な輝度も得られていない。

### 【0008】

上記に示した問題を同時に解決するために、熱処理温度が低く、フィルタを用いなくとも色純度の良好でかつ高輝度に応答性良く発光する赤色の蛍光体薄膜材料が求められていた。

### 【0009】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、熱処理温度が低く、応答性が良好な蛍光体薄膜およびその製造方法ならびにELパネルを提供することである。特に、フィルタを必要とせずに用いることが可能である色純度の良好な、蛍光体薄膜とELパネルを提供することである。

### 【0010】

#### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の蛍光体薄膜は、MがMg, Ca, SrおよびBaからなる群から選択されたアルカリ土類元素またはZnのいずれか1種類または2種類以上の組み合わせであるとし、一般式： $M_x Y_y S_z$  ( $0 < x < 5$ ,  $0 < y < 4$ ,  $0 < z < 8$ ) で表わされる母材と、この母材に対し発光中心が含有されている蛍光体薄膜とし、発光中心としてEu, CeあるいはMnを用いる。また、Yに代えてSc, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選択される希土類元素を用いてもよい。

### 【0011】

すなわち上記目的は以下の本発明の構成により達成される。

(1) 下記組成式で表される母材を有し、

$A_x B_y O_w S_z$

[但し、AはMg、Ca、Sr、BaおよびZnから選ばれた少なくとも一つの元素、BはSc, YあるいはSc, Yを除く希土類元素から選ばれた少なくとも一つの元素を表し、 $0 < x < 5$ 、 $0 < y < 4$ 、 $0 \leq w < 8$ 、 $0 \leq z < 8$ であり、

$0 = z = w$ となることはない。]

この母材に対し発光中心が含有されている蛍光体薄膜。

(2) 前記発光中心が、MnまたはMn化合物である上記(1)の蛍光体薄膜。

(3) 前記発光中心が、EuまたはEu化合物である上記(1)の蛍光体薄膜。

(4) 前記発光中心が、CeまたはCe化合物である上記(1)の蛍光体薄膜。

(5) 上記(1)～(4)のいずれかの蛍光体薄膜を有するELパネル。

(6) 蒸発源として、Mg、Ca、Sr、BaおよびZnから選ばれた少なくとも一つの元素と、Sc, YあるいはSc, Yを除く希土類元素から選ばれた少なくとも一つの元素の硫化物または酸化物と、これに発光中心が添加されている单一蒸発源を用い、蒸着法により薄膜を形成した後、アニール処理を施して薄膜とする工程を有する蛍光体薄膜の製造方法。

(7) 上記(1)～(5)のいずれかの蛍光体薄膜を得る上記(6)の蛍光体薄膜の製造方法。

### 【0012】

#### 【作用】

本発明によれば、熱処理温度が600度以下においても蛍光体薄膜が赤から青までの広範囲にわたる様々な発光を放射するようになる。とりわけ、CaYS:Eu, SrYS:Eu, MgYS:MnあるいはSrYS:Mnは色純度に優れた高輝度赤色発光を放射し、BaYS:Mnは色純度に優れた高輝度青色発光を放射する。

### 【0013】

先ず発明者らは、従来の赤色EL材料として優れていると言われているCaS:EuをEL用の薄膜蛍光体として薄膜化した。得られた薄膜を用いて、EL素子を作製したが、所望の発光を得ることができなかった。得られた薄膜の発光輝度は、1kHz駆動で $80\text{ cd}/\text{m}^2$ 程度であり、かつ、電圧を印加してから発光が安定するまでの応答時間が、数秒から数十秒であり、EL素子のパネル応用するた

めには、より高輝度化と応答性の改善が必要であった。

#### 【0014】

この結果を踏まえて、この系の蛍光体薄膜において研究を重ねた結果、本発明に至った。すなわち、ユーロピウム添加硫化カルシウム（CaS:Eu）にイットリウムを加えた複合化合物（チオイットレート化合物）を用いた新組成の母体材料を採用することにより、飛躍的に輝度が上がり、かつ応答性もこれまでの数秒～数十秒から10m秒～100m秒まで減少させられることを見いだした。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

以下本発明の実施形態について詳細に説明する。

#### 【0016】

本発明の蛍光体薄膜は、下記に表される組成式で示されるように、元素Aとして、アルカリ土類元素であるマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、あるいは亜鉛のいずれか1種類または2種類以上と、元素Bとして、イットリウムに代表される希土類元素を合成して得られる硫化物母体材料に、さらに発光中心としてEu元素を添加したものである。



#### 【0017】

発光中心であるMは、上記したように、Euを用いるが、Ceなどの他の希土類元素やMnなどの遷移金属元素を用いてもよい。

#### 【0018】

母体材料を構成する元素Aは、Mg, Ca, SrおよびBaからなる群から選択されたアルカリ土類元素またはZnのいずれか1種類の組み合わせであり、好ましくはSr, Caである。

#### 【0019】

また、元素Bは、Sc, YまたはLa, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, YbおよびLuから選択される他の希土類元素である。これらのなかでも、特にYまたはLa, Gd等が好ましい。

#### 【0020】

各構成元素のモル比を表すx、y、z、wは、  
 $0 < x < 5$ 、好ましくは $0.5 \leq x \leq 1.5$ 、  
 $0 < y < 4$ 、好ましくは $1.5 \leq y \leq 2.5$ 、  
 $0 \leq z < 8$ 、好ましくは $1.5 \leq z \leq 4.5$ 、  
 $0 \leq w < 8$ 、好ましくは $0 \leq w \leq 4.5$ 、  
 であり、zとwとが同時に0になることはない。

#### 【0021】

また、特に $x = 1$ 、 $y = 2$ 、 $z = 4$ であるとき、いくつかの好ましい効果が得られる。

#### 【0022】

また、上記一般式において、OまたはSのいずれかが存在していればよく、通常硫化物となるが、その場合でもSの一部がOに置換されていても良い。Oは、EL素子の安定性を向上させる。置換量は、 $0.001 < O/(S+O) < 0.6$ の範囲が良い。

#### 【0023】

蛍光体薄膜の組成は、蛍光X線分析(XRF)、X線光電子分析(XPS)、TEM-EDS(Transmission Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)等により確認することができる。

#### 【0024】

本発明において、赤色に発光する蛍光体を得るには、元素AをMg、CaあるいはSrから1種類以上選択し、発光中心としてEuあるいはMnを用いる。AはMg、CaあるいはSrから選択された1種類以上の元素にBaやZnを加えてもよい。また、発光中心の上記Aに対する含有量は0.1~10原子%になるようにする。

#### 【0025】

上記蛍光薄膜は、CIE 1931色度図で $(x, y) = (0.61 \sim 0.64, 0.36 \sim 0.38)$ 程度の良好な赤色を得ることが可能である。

#### 【0026】

緑色に発光する蛍光体を得るには、元素AをZnとし発光中心としてMnを用

いる。AはZnにMg, Ca, SrあるいはBaから選択された1種類以上の元素を加えてもよい。また、発光中心の上記Aに対する含有量は0.1～10原子%になるようにする。

### 【0027】

青色に発光する蛍光体を得るには、AをBaとし発光中心としてMnを用いる。AはBaにMg, Ca, SrあるいはZnから選択された1種類以上の元素を加えてもよい。また、発光中心の上記Aに対する含有量は0.1～10原子%になるようにする。

### 【0028】

上記蛍光薄膜は、CIE 1931色度図で(x, y) = (0.17, 0.16)程度の良好な青色を得ることが可能である。

### 【0029】

このような材料を用いた蛍光体薄膜の膜厚としては、50nm～700nm、好ましくは、100nm～300nmが良い。厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると逆に発光効率が低下する。特にこの範囲にすることにより輝度、発光効率共にに優れた蛍光薄膜、特にEL素子が得られる。

### 【0030】

本発明の蛍光薄膜は通常結晶状態で存在するが、非晶質状体であってもよい。

### 【0031】

本発明の蛍光体薄膜を、ZnS薄膜でサンドイッチすることにより、蛍光体薄膜の電荷の注入特性、耐電圧特性が向上し、高輝度で応答性の高い赤色EL薄膜を得ることができる。ZnS薄膜の膜厚は、30nm～400nm好ましくは、100nm～300nmが良い。

### 【0032】

EL薄膜は、ZnS薄膜／蛍光体薄膜／ZnS薄膜の構造であることが好ましい。また、蛍光体薄膜は、ZnS薄膜／蛍光体薄膜／ZnS薄膜／蛍光体薄膜／ZnS薄膜と、ZnS薄膜と蛍光体薄膜を交互に積層し、最外層をZnS薄膜とするか、さらにZnS薄膜／蛍光体薄膜／ZnS薄膜／…繰り返し…／蛍光体薄膜／ZnS薄膜のように多層にしてもよい。

### 【0033】

このような蛍光体薄膜を得るには、例えば、以下の蒸着法によることが好ましい。ここでは、 $\text{Ca}_1\text{Y}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$  蛍光体薄膜を例に説明する。

### 【0034】

硫化カルシウム粉末、硫化イットリウム粉末および硫化ユーロピウム粉末を混合したものを加圧成型した後、アルゴンガスあるいは硫化水素を含むアルゴンガス中で焼き固めたペレットを電子ビーム蒸着することによって得る。また、硫化イットリウムと硫化ユーロピウムの代わりに、ブラウン管用などで広く用いられている $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$  蛍光体粉末や $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$  蛍光体粉末を用いると硫黄の一部を酸素に置き換えた $\text{Ca}_1\text{Y}_2\text{O}_{p}\text{S}_{4-p} : \text{Eu}$  蛍光体を容易に得ることができる。

### 【0035】

電子ビーム蒸着装置の真空槽には、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスを導入する。ここで $\text{H}_2\text{S}$  ガスは、作製される薄膜のイオウ不足を避けるため、イオウを蒸発物質と反応させるために用いている。

### 【0036】

$\text{Ca}_1\text{Y}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$  蛍光体薄膜を得た後、窒素中、 $\text{Ar}$  中、真空中などの還元雰囲気、酸素中または空气中などの酸化雰囲気でアニール処理を行う方法が好ましい。アニールの条件としては、好ましくは $500^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 、特に $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  の範囲の温度で行うとよい。酸化雰囲気中アニールは、前述の〇置換組成を合成するときに有効である。

### 【0037】

添加する $\text{Eu}$  は、硫化物ではなく、金属、フッ化物または酸化物の形で原料に添加してもよい。添加量は、原料と形成される薄膜で異なるので、適当な添加量となるように原料の組成を調整する。

### 【0038】

蒸着中の基板温度は、室温～ $600^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $150^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$  とすればよい。基板温度が高すぎると、母体材料の薄膜表面の凹凸が激しくなり、薄膜中にピンホールが発生し、EL素子に電流リークの問題が発生してくる。また

、薄膜が褐色に色づいたりもする。このため、上述の温度範囲が好ましい。また、成膜後にアニール処理を行うことが好ましい。アニール温度は、好ましくは500°C～1000°C、特に600°C～800°Cである。

#### 【0039】

蒸着時の圧力は好ましくは  $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-1}$  Pa ( $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$  Torr) である。また H<sub>2</sub>S などのガスを導入する際、圧力を調整して  $6.65 \times 10^{-3} \sim 6.65 \times 10^{-2}$  Pa ( $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$  Torr) とするとよい。圧力がこれより高くなると、E ガンの動作が不安定となり、組成制御が極めて困難になってくる。ガスの導入量としては、真空系の能力にもよるが 5～200 SCCM、特に 10～30 SCCM が好ましい。

#### 【0040】

また、必要により蒸着時に基板を移動、または回転させてもよい。基板を移動、回転させることにより、膜組成が均一となり、膜厚分布のバラツキが少なくなる。

#### 【0041】

基板を回転させる場合、基板の回転数としては、好ましくは 10 回/min 以上、より好ましくは 10～50 回/min、特に 10～30 回/min 程度である。基板の回転数が速すぎると、真空チャンバーへの導入時にシール性などの問題が発生しやすくなる。また、遅すぎると槽内の膜厚方向に組成ムラが生じ、作製した発光層の特性が低下してくる。基板を回転させる回転手段としては、モータ、油圧回転機構等の動力源と、ギア、ベルト、プーリー等を組み合わせた動力伝達機構・減速機構等を用いた公知の回転機構により構成することができる。

#### 【0042】

蒸発源や基板を加熱する加熱手段は所定の熱容量、反応性等を備えたものであればよく、例えばタンタル線ヒータ、シーズヒータ、カーボンヒータ等が挙げられる。加熱手段による加熱温度は、好ましくは 100～1400°C 程度、温度制御の精度は、1000°C で ±1°C、好ましくは ±0.5°C 程度である。

#### 【0043】

形成された Ca<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu 蛍光薄膜は、高結晶性の薄膜であることが好ま

しい。結晶性の評価は、例えばX線回折により行うことができる。結晶性をあげるためには、できるだけ基板温度高温にする。また、薄膜形成後の真空中、N<sub>2</sub>中、A r 中、S蒸気中、H<sub>2</sub>S中などでのアニールも効果的である。特に、上述の方法により、硫化物薄膜を得、その後酸化雰囲気中でアニール処理をすることにより、高輝度に発光するEL薄膜が得られる。

#### 【0044】

本発明の発光層を形成するための装置の構成例の一つを図2に示す。ここでは、発光中心であるEuを添加した硫化バリウムと硫化イットリウムの混合ペレットを蒸発源とし、H<sub>2</sub>Sを導入しつつ、薄膜を作製する方法を例にとる。図において、真空層11内には、発光層が形成される基板12と、EB蒸発源14が配置されている。

#### 【0045】

EB蒸発源14には、発光中心の添加されたペレット14aが収納される”るっぽ”40と、電子放出用のフィラメント41aを内蔵した電子銃41とを有する。

#### 【0046】

なお、図示例では、説明を容易にするために蒸発源14の配置が基板に対して偏在しているようにもみえるが、実際には組成および膜厚が均一となるような位置に配置される。

#### 【0047】

真空槽11は、排気ポート11aを有し、この排気ポートからの排気により、真空槽11内を所定の真空度にできるようになっている。また、この真空槽11は、硫化水素などのガスを導入する原料ガス導入ポート11bを有している。

#### 【0048】

基板12は基板ホルダー12aに固定され、この基板ホルダー12aの固定軸12bは図示しない回転軸固定手段により、真空槽11内の真空度を維持しつつ、外部から回転自在に固定されている。そして、図示しない回転手段により、必要に応じて所定の回転数で回転可能なようになっている。また、基板ホルダー12aには、ヒーター線などにより構成される加熱手段13が密着・固定されてい

て、基板を所望の温度に加熱、保持できるようになっている。

#### 【0049】

このような装置を用い、EB蒸発源14から蒸発させた材料を基板12上に堆積結合させ、Eu添加カルシウムイットレート等の蛍光層が形成される。そのとき、必要により基板12を回転させることにより、堆積される発光層の組成と膜厚分布をより均一なものとすることができます。

#### 【0050】

本発明の蛍光薄膜の発光層3を用いて無機EL素子を得るには、例えば、図1に示すような構造とすればよい。

#### 【0051】

図1は、本発明の発光層を用いた無機EL素子の構造を示す一部断面図である。図1において、基板1上には所定パターンの下部電極5が形成されていて、この下部電極5上に厚膜の第1の絶縁層（厚膜誘電体層）2aと、必要によりゾルゲル法やMOD法など溶液塗布焼成法により形成された誘電体層2bが形成されている。また、この第1の絶縁層2a、2b上には、発光層3、第2の絶縁層（薄膜誘電体層）4が順次形成されるとともに、第2の絶縁層4上に前記下部電極5とマトリクス回路を構成するように上部電極6が所定パターンで形成されている。

#### 【0052】

基板1、電極5、6、厚膜絶縁層2a、2b、薄膜絶縁層4のそれぞれの間には、密着を上げるための層、応力を緩和するための層、反応を防止するバリア層、など中間層を設けてもよい。また厚膜表面は研磨したり、平坦化層（溶液塗布焼成法により形成された誘電体層2b）を用いるなどして平坦性を向上させてもよい。

#### 【0053】

ここで、特に厚膜絶縁層と薄膜絶縁層の間にバリア層としてBaTiO<sub>3</sub>薄膜層を設けることが好ましい。

#### 【0054】

無機EL素子の構造は、蛍光体薄膜をタンタル酸バリウムなどの誘電体薄膜で

挟んだ積層構造の両端に薄膜状の電極を形成するのでもよい。基板として用いる材料は、厚膜形成温度、誘電体形成温度、およびEL蛍光層の形成温度、EL素子のアニール温度に耐えうる耐熱温度以上のものであり所定の強度を維持できるものであれば特に限定されるものではない。厚膜を用いる場合には、融点が600°C以上、好ましくは700°C以上、特に800°C以上の耐熱温度を有する基板を用いる。具体的には、ガラス基板やアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、フォルステライト ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )、ステアタイト ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )、ムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、ベリリア ( $\text{BeO}$ )、窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ )、窒化シリコン ( $\text{SiN}$ )、炭化シリコン ( $\text{SiC} + \text{BeO}$ ) 等のセラミック基板、結晶化ガラスなど耐熱性ガラス基板を挙げることができる。これらのなかでも特にアルミナ基板、結晶化ガラスが好ましく、熱伝導性が必要な場合にはベリリア、窒化アルミニウム、炭化シリコン等が好ましい。

#### 【0055】

また、このほかに、石英、熱酸化シリコンウェハー等、チタン、ステンレス、インコネル、鉄系などの金属基板を用いることもできる。金属等の導電性基板を用いる場合には、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造が好ましい。

#### 【0056】

誘電体厚膜材料（第1の絶縁層）としては、公知の誘電体厚膜材料を用いることができる。さらに比較的誘電率の大きな材料が好ましい。

#### 【0057】

例えばチタン酸鉛系、ニオブ酸鉛系、チタン酸バリウム系等の材料を用いることができる。

#### 【0058】

誘電体厚膜の抵抗率としては、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特に $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。また比較的高い誘電率を有する物質であることが好ましく、その誘電率  $\epsilon$  としては、好ましくは  $\epsilon = 100 \sim 10000$  程度である。膜厚としては、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$  が好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$  が特に好ましい。

#### 【0059】

絶縁層厚膜の形成方法は、特に限定されず、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$  厚の膜が比較的容

易に得られる方法が良いが、ゾルゲル法、印刷焼成法などが好ましい。

### 【0060】

印刷焼成法による場合には、材料の粒度を適当に揃え、バインダーと混合し、適当な粘度のペーストとする。このペーストを基板上にスクリーン印刷法により形成し、乾燥させる。このグリーンシートを適当な温度で焼成し、厚膜を得る。

### 【0061】

薄膜絶縁層の構成材料としては、例えばタンタル酸バリウム ( $BaTa_2O_6$ ) 、酸化シリコン ( $SiO_2$ ) 、窒化シリコン ( $SiN$ ) 、酸化タンタル ( $Ta_2O_5$ ) 、チタン酸ストロンチウム ( $SrTiO_3$ ) 、酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ ) 、チタン酸バリウム ( $BaTiO_3$ ) 、チタン酸鉛 ( $PbTiO_3$ ) 、PZT、ジルコニア ( $ZrO_2$ ) 、シリコンオキシナイトライド ( $SiON$ ) 、アルミナ ( $Al_2O_3$ ) 、ニオブ酸鉛、PMN-Pt系材料等およびこれらの多層または混合薄膜を挙げることができ、これらの材料で絶縁層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよい。この場合の絶縁層の膜厚としては、好ましくは50～1000nm、特に100～500nm程度である。

### 【0062】

電極（下部電極）は、少なくとも基板側または第1の誘電体内に形成される。厚膜形成時、さらに発光層と共に熱処理の高温下にさらされる電極層は、主成分としてパラジウム、ロジウム、イリジウム、レニウム、ルテニウム、白金、タンタル、ニッケル、クロム、チタン等の1種または2種以上の通常用いられている金属電極を用いればよい。厚膜を用いず薄膜誘電体で蛍光体薄膜を挟みこんだEL素子の場合は、下部電極にはZnOやITOなどの透明電極を用いることができる。

### 【0063】

また、上部電極となる他の電極層は、通常、発光を基板と反対側から取り出すため、所定の発光波長域で透光性を有する透明な電極が好ましい。透明電極は、基板および絶縁層が透光性を有するものであれば、発光光を基板側から取り出すことが可能なため下部電極に用いてもよい。この場合、ZnO、ITOなどの透

明電極を用いることが特に好ましい。ITOは、通常  $In_2O_3$  と  $SnO$  を化学量論組成で含有するが、O量は多少これから偏倚していてもよい。 $In_2O_3$  に対する  $SnO_2$  の混合比は、1～20質量%、さらには5～12質量%が好ましい。また、IZOでの $In_2O_3$  に対する  $ZnO$  の混合比は、通常、12～32質量%程度である。

#### 【0064】

また、電極は、シリコンを有するものでも良い。このシリコン電極層は、多結晶シリコン（p-Si）であっても、アモルファス（a-Si）であってもよく、必要により単結晶シリコンであってもよい。

#### 【0065】

電極は、主成分のシリコンに加え、導電性を確保するため不純物をドーピングする。不純物として用いられるドーパントは、所定の導電性を確保しうるものであればよく、シリコン半導体に用いられている通常のドーパントを用いることができる。具体的には、B、P、As、Sb、Al等が挙げられ、これらのなかでも、特にB、P、As、SbおよびAlが好ましい。ドーパントの濃度としては0.001～5原子%程度が好ましい。

#### 【0066】

これらの材料で電極層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよいが、特に、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造を作製する場合、誘電体厚膜と同じ方法が好ましい。

#### 【0067】

電極層の好ましい抵抗率としては、発光層に効率よく電界を付与するため、1  $\Omega \cdot cm$ 以下、特に0.003～0.1  $\Omega \cdot cm$ である。電極層の膜厚としては、形成する材料にもよるが、好ましくは50～2000nm、特に100～1000nm程度である。

#### 【0068】

以上、本発明の $Ca_1Y_2S_4:Eu$ 蛍光体薄膜を用いたELパネルについて、説明したが、元素AはCaに限定されるものではなく、Mg、SrおよびBaの

いずれか1種または2種以上であってもよい。また、元素BもYに限定されるものではなく、Sc, Y以外の他の希土類元素であってもよい。

### 【0069】

本発明のELパネルを用いると、他の形態の素子、主にディスプレイ用のフルカラーパネル、マルチカラーパネル、部分的に3色を表示するパーシャリーカラーパネルに応用することができる。

### 【0070】

#### 【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

### 【0071】

#### 【実施例1】

本発明の蛍光薄膜を用いたEL素子（ELパネル）を作製した。ガラス基板上にITO透明電極を100nmスパッタリング法により形成し、この上にタンタル酸バリウム薄膜誘電体をスパッタリング法により300nm形成した。この上に、EL薄膜／タンタル酸バリウム薄膜、200nmの構造体を作製した。EL薄膜は、ZnS膜、200nm／蛍光体薄膜、300nm／ZnS膜、200nmの構造とした。

### 【0072】

蛍光体薄膜の作製にあたって、以下のような電子ビーム蒸着法を用いた。

### 【0073】

Euを0.5mol%添加したCa<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>S<sub>4</sub>ペレットを入れたEB源をH<sub>2</sub>Sガスを導入した真空槽内に設け、この源より所定の蒸発速度で蒸発させ、400℃に加熱し、回転させた基板上に薄膜を成膜した。蒸発源の蒸発速度は、基板上に成膜される膜の成膜速度で1nm/secになるように調節した。このときH<sub>2</sub>Sガスを20SCCM導入し、蛍光体薄膜を得た。

### 【0074】

得られた積層薄膜は、BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>膜、200nm／ZnS膜、200nm／蛍光体薄膜、400nm／ZnS膜、200nmの構造にしてから、700℃のアルゴン中で10分間アニールした。

**【0075】**

さらに、得られた構造体上にITO酸化物ターゲットを用いRFマグネットロンスパッタリング法により、基板温度250℃で、膜厚200nmのITO透明電極を形成し、EL素子を完成した。

**【0076】**

得られたEL素子の2つの電極間に1kHz、パルス幅50μSの電界を印加することにより、400cd/m<sup>2</sup>、CIE 1931色度図で(0.67, 0.33)のNTSCレベルの赤色発光輝度が再現良く得られた。本EL素子では、応答性が従来例で、数秒から数十秒であったものが、20ms以下まで向上していた。図3に発光スペクトルを、図4にL-V特性を示す。従来に較べ、高輝度のEL素子が得られることがわかる。

**【0077】****[実施例2]**

実施例1において、蛍光体材料をCa<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Euから種々のイットレート蛍光体に変えた素子を作製した。図5、6に、種々のチオイットレート蛍光体を用いたEL素子の発光スペクトルを示す。また、これら素子の輝度、CIE 1931色度値を表1に示す。

**【0078】**

【表1】

蛍光体材料	発光ピーク波長(nm)	色度座標	輝度(cd/m <sup>2</sup> )
BaY <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu	592	(0.555,0.440)	
SrY <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu	624	(0.636,0.361)	700
CaY <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Eu	682	(0.612,0.382)	400
BaY <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Mn	460	(0.172,0.157)	
SrY <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Mn	650	(0.565,0.373)	
MgY <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Mn	716	(0.556,0.374)	
ZnY <sub>2</sub> S <sub>4</sub> :Mn	518	(0.228,0.565)	

## 【0079】

Sr<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Euから色純度の良い高輝度赤色発光が得られ、Ba<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Mnから高輝度青色発光が得られるのがわかる。Sr<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Euの電圧-輝度特性を図7に示す。

**【0080】****【実施例3】**

実施例1において、蛍光体材料を $\text{Ca}_1\text{Y}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ から $\text{Ca}_1\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}_2:\text{Eu}$ 蛍光体に代えた素子を作製した。図8に、EL素子の発光スペクトルを示す。

**【0081】****【実施例4】**

本発明の蛍光薄膜を用いたEL素子（ELパネル）を作製した。基板、厚膜絶縁体層とも同じ材料である $\text{BaTiO}_3$ 系の誘電体材料（誘電率 $\epsilon$ ：5000）のものを用い、下部電極としてPd電極を用いた。素子の作製は、基板のシートを作製し、この上に下部電極、厚膜絶縁体層をスクリーン印刷してグリーンシートとし、同時に焼成した。得られた複合基板表面を研磨し、30μm厚の厚膜第1絶縁体層付き基板を得た。さらに、この上にバリア層として $\text{BaTiO}_3$ 膜をスパッタリング法により膜厚400nmに形成し、700℃の空気中でアニールし、複合基板とした。

**【0082】**

この複合基板上に、EL素子として安定に発光させるため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、50nm/EL薄膜/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、50nmの構造体を作製した。EL薄膜は、ZnS膜、200nm/蛍光体薄膜、300nm/ZnS膜、200nmの構造とした。

**【0083】**

蛍光体薄膜の作製にあたって、実施例1と同様に $\text{Ca}_1\text{Y}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 薄膜を作製して用いた。

**【0084】**

得られた積層薄膜は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、50nm/ZnS膜、200nm/蛍光体薄膜、300nm/ZnS膜、200nm/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、50nmの構造にしてから、700℃の空気中で10分間アニールした。

**【0085】**

さらに、得られた構造体上にITO酸化物ターゲットを用いRFマグнетロンスパッタリング法により、基板温度250℃で、膜厚200nmのITO透明電極を形成し、EL素子を完成した。

### 【0086】

得られたEL素子の2つの電極間に1kHz、パルス幅50μSの電界を印加することにより、500cd/m<sup>2</sup>、CIE 1931色度図で(0.67, 0.33)の赤色発光輝度が得られた。本EL素子では、応答性が従来例で、数秒から数十秒であったものが、20ms以下まで向上していた。従来の赤色材料であるCaS:Euを用いたEL素子では80cd/m<sup>2</sup>程度であったものに対して高輝度のEL素子が得られることがわかる。

### 【0087】

以上の実施例から明らかなように本発明のEL薄膜は、フィルタを用いなくとも色純度の良好でかつ高輝度に発光する赤の蛍光体薄膜材料を用いて高い輝度を得ることができた。

### 【0088】

また、このような薄膜を用いたEL素子は、応答特性に優れ、特に、多色EL素子やフルカラーEL素子を形成する際、再現良く発光層を製造することができ、実用的価値が大きい。

### 【0089】

#### 【発明の効果】

以上のように本発明によれば、フィルタを必要としない、高輝度、色純度の良好で応答性のよい、特にフルカラーEL用の赤に適した蛍光体薄膜、およびELパネルを提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の蛍光薄膜を用いた無機EL素子の構成例を示す一部断面図である。

##### 【図2】

本発明の蛍光薄膜を成膜するための装置の構成例を示す概略断面図である。

##### 【図3】

実施例1のEL素子(ELパネル)の発光スペクトルを示したグラフである。

##### 【図4】

実施例1のEL素子(ELパネル)のL-V特性示したグラフである。

**【図5】**

実施例2のEL素子（発光中心EuのELパネル）の発光スペクトルを示したグラフである。

**【図6】**

実施例2のEL素子（発光中心MnのELパネル）の発光スペクトルを示したグラフである。

**【図7】**

Sr<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>S<sub>4</sub>：Eu薄膜の電圧－輝度特性を示すグラフである。

**【図8】**

実施例3のEL素子（ELパネル）の発光スペクトルを示したグラフである。

**【図9】**

従来の薄膜EL素子の構造を示す概略断面図である。

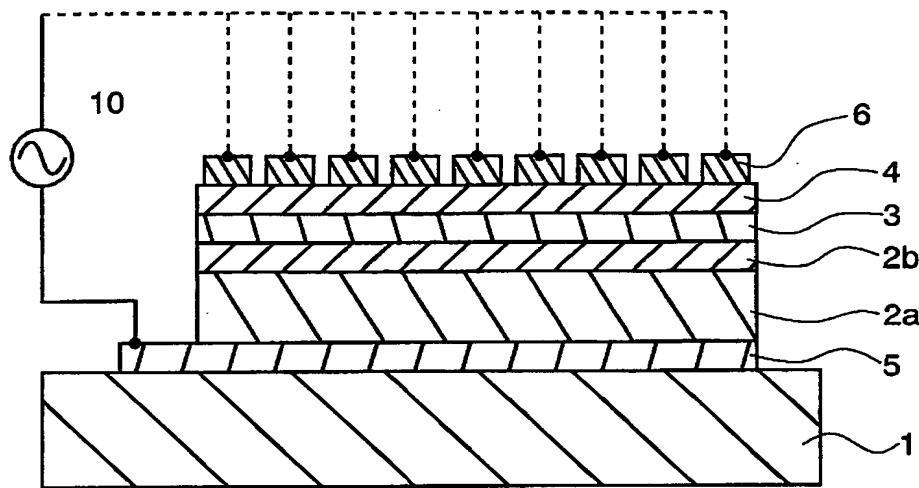
**【符号の説明】**

- 1 基板
- 2 a 第1の絶縁層（誘電体層）
- 2 b 溶液塗布焼成法により形成された誘電体層
- 3 萤光体薄膜（発光層）
- 4 第2の絶縁層（誘電体層）
- 5 下部電極
- 6 上部電極（透明電極）

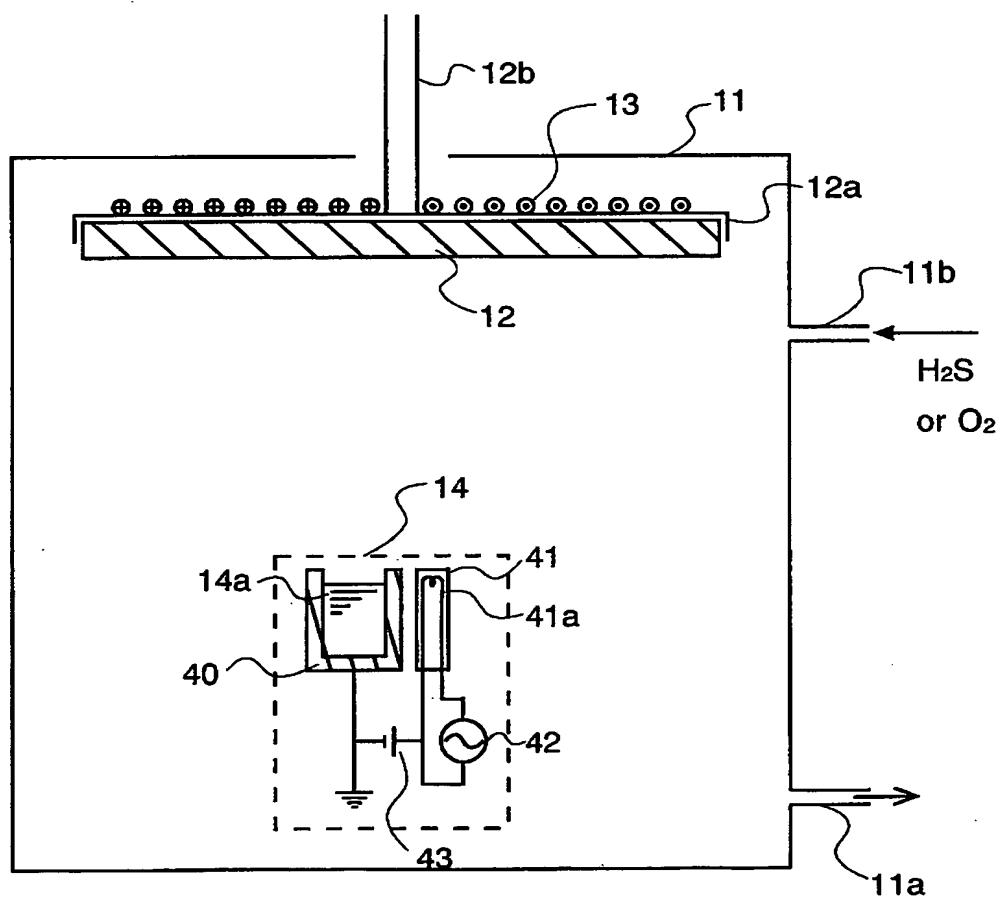
【書類名】

図面

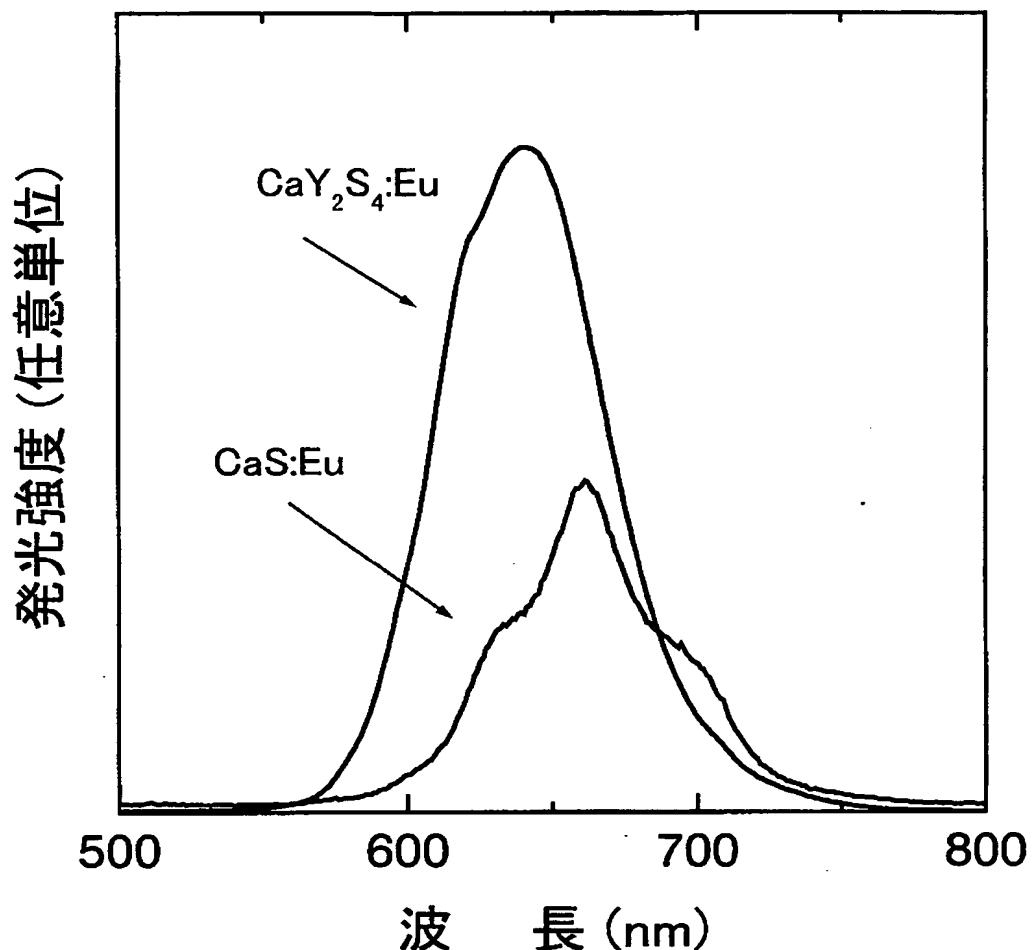
【図 1】



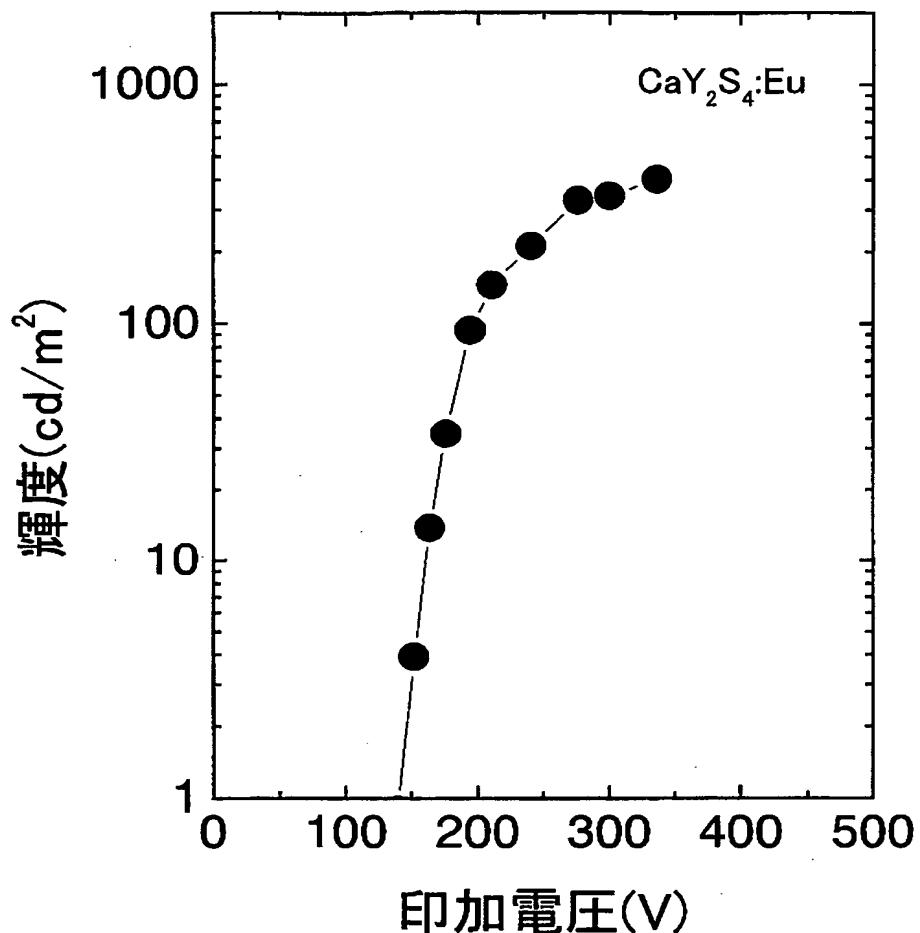
【図 2】



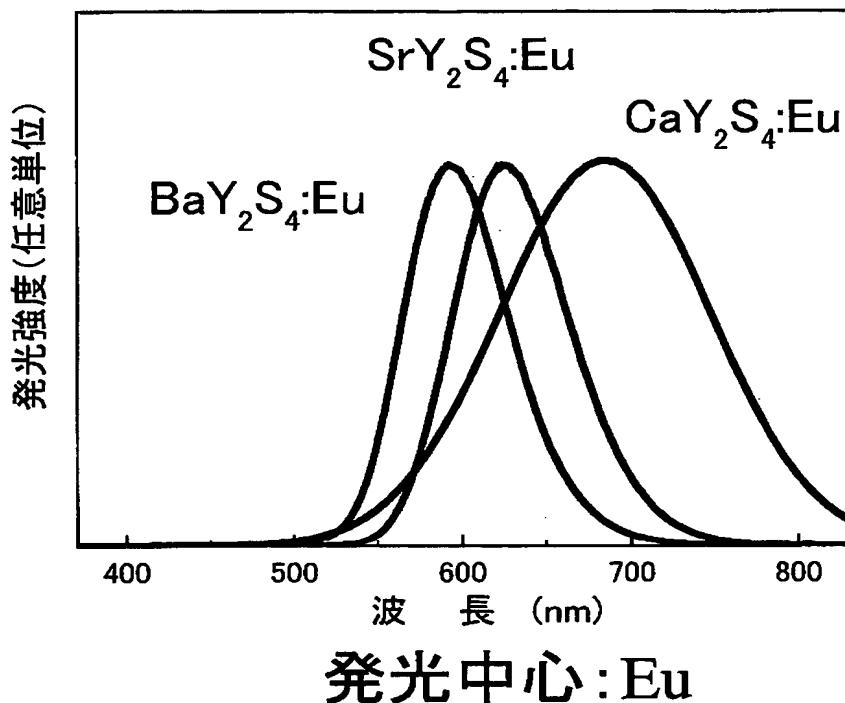
【図3】



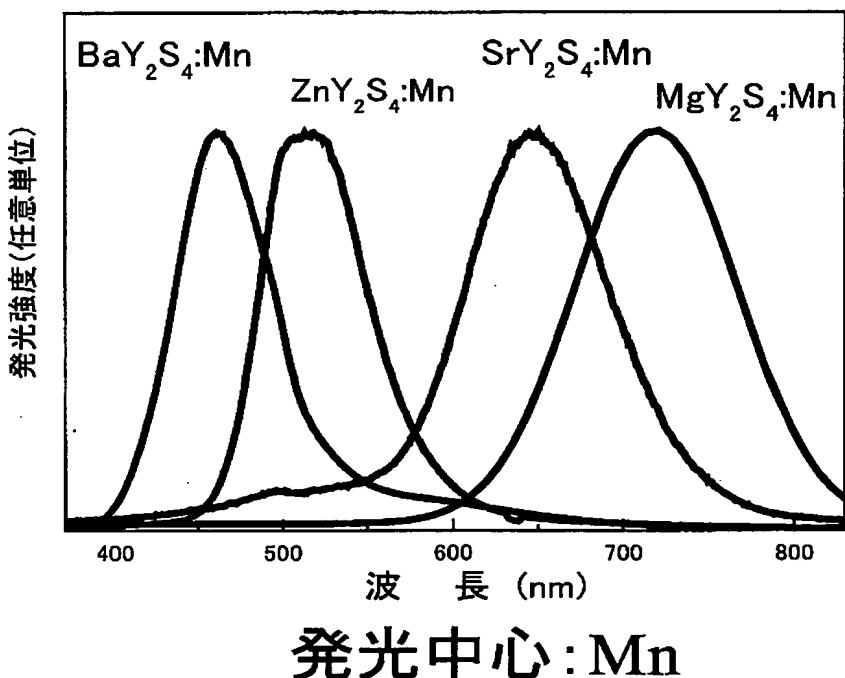
【図4】



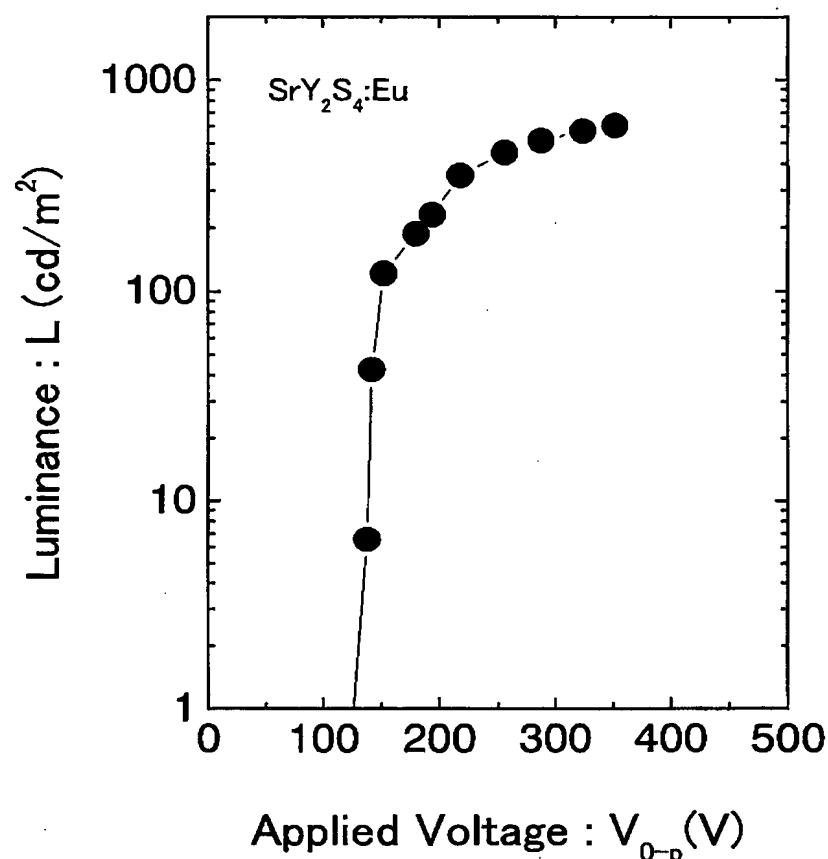
【図5】



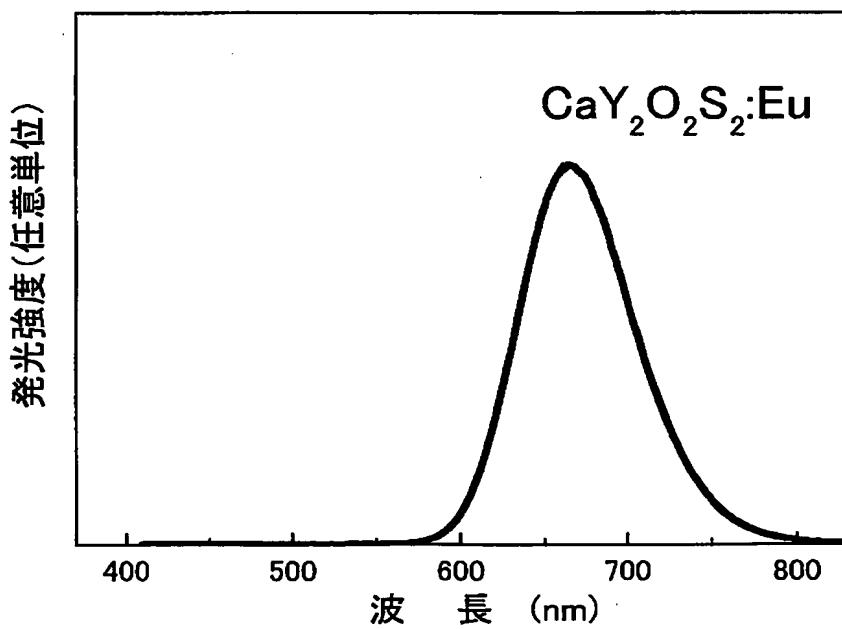
【図6】



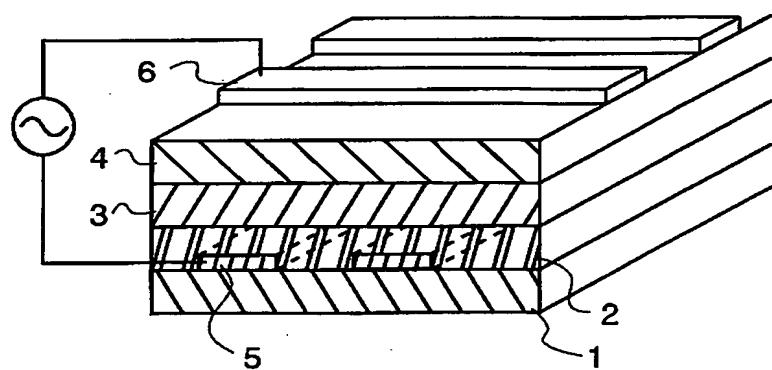
【図 7】



【図 8】



【図9】

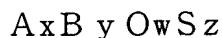


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱処理温度が低く、応答性が良好な蛍光体薄膜およびその製造方法ならびにELパネルを提供し、特に、フィルタを必要とせずに用いることが可能な色純度の良好な、蛍光体薄膜とELパネルを提供する。

【解決手段】 下記組成式で表される母材を有し、



[但し、AはMg、Ca、Sr、BaおよびZnから選ばれた少なくとも一つの元素、BはYあるいはY'を除く希土類元素から選ばれた少なくとも一つの元素を表し、 $0 < x < 5$ 、 $0 < y < 4$ 、 $0 \leq z < 8$ 、 $0 \leq w < 8$ であり、 $0 = z = w$ となることはない。]

この母材に対し発光中心が含有されている構成の蛍光体薄膜およびその製造方法ならびにEL素子とした。

【選択図】 なし

**認定・付加情報**

特許出願の番号 特願2002-274516  
受付番号 50201409753  
書類名 特許願  
担当官 第四担当上席 0093  
作成日 平成14年 9月24日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成14年 9月20日

次頁無

特願 2002-274516

出願人履歴情報

識別番号 [500174030]

1. 変更年月日 2000年 4月14日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都文京区西片1-8-18

氏名 三浦 登

特願2002-274516

出願人履歴情報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
氏 名 ティーディーケイ株式会社
2. 変更年月日 2003年 6月27日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号  
氏 名 TDK株式会社